

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Hidrogen

Hidrogen adalah unsur kimia pada tabel periodik yang memiliki simbol H dan nomor atom 1. Pada suhu dan tekanan standar, hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-logam, bervalensi tunggal, dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar. Hidrogen adalah unsur paling melimpah dengan persentase kira-kira 75% dari total massa unsur alam semesta. Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi, dan biasanya dihasilkan secara industri dari berbagai senyawa hidrokarbon seperti metana. Unsur ini ditemukan dalam kelimpahan yang besar di bintang-bintang dan planet-planet gas raksasa. Hidrogen adalah gas ringan (lebih ringan dari udara), tidak berwarna dan tidak berbau. Jika terbakar tidak menunjukkan adanya nyala dan akan menghasilkan panas yang sangat tinggi.

Tabel 1. Sifat Fisik Gas Hidrogen

Parameter	Keterangan
Titik lebur	-259,14 ⁰ C
Titik didih	-252,87 ⁰ C
Warna	tidak berwarna
Bau	tidak berbau
Densitas	0,08988 g/cm ³ pada 293 K
Kapasitas panas	14,304 J/g ⁰ K

(Sumber; <http://id.wikipedia.org/wiki/Hidrogen>,2017)

2.2 *Hydrogen storage*

Hydrogen storage saat ini menjadi kendala terbesar dalam upaya untuk membuat penggunaan *hydrogen* menjadi lebih komersial, melihat tantangan tersebut banyak peneliti yang menjadikan hidrogen sebagai topik riset utama penyimpanan *hydrogen* yang *feasible* haruslah *cost-effective* dan harus memenuhi standar internasional yang terkait dengan lingkungan dan keselamatan.

Berbagai teknologi penyimpanan gas hidrogen telah dikembangkan dengan mempertimbangkan biaya, berat dan volume, efisiensi, keawetan, waktu

pengisian dan pengosongan (charge and discharge), temperatur kerja serta efisiensinya.

Jenis-jenis teknologi penyimpanan hidrogen:

1. Tangki bertekanan tinggi

Teknik penyimpanan hidrogen dalam tangki bertekanan tinggi merupakan teknologi yang paling umum dan simpel walaupun secara volumetrik dan grafimetrik tidak efisien. Semakin tinggi tekanan, semakin besar energi per unit volume. Hidrogen tidak terkompresi mempunyai densitas energi 10,7 kJ/L, pada saat dikompresi pada tekanan 750 bar, densitas energinya meningkat menjadi 4,7 MJ/L. Namun masih jauh lebih kecil daripada gasoline, yaitu 34,656 MJ/L.

2. Tangki hidrogen cair (Cryogenic)

Pada teknologi ini, gas hidrogen dicairkan pada suhu yang sangat rendah. Pada tekanan 1 atm dibutuhkan temperatur hingga 22 K. Energi untuk mendinginkan hidrogen cukup besar, hingga mencapai 1/3 dari energi yang disimpan. Densitas energi hingga mencapai 8,4 MJ/L. Walaupun sangat berat, namun volumenya lebih kecil daripada tangki tekanan tinggi sehingga cocok untuk aplikasi statis.

3. Kimiawi

Pada metode ini, hidrogen disimpan dalam bentuk senyawa kimia lain yang lebih aman. Pada saat akan digunakan, baru senyawa ini diubah menjadi hidrogen melalui reaksi kimia.

- a. Metanol

Infrastruktur untuk distribusi metanol sangat mudah karena sama dengan gasolin. Pada saat digunakan, metanol akan diubah menjadi gas H_2 dengan melepaskan gas CO dan CO_2 .

- b. Ammonia

Efisiensi volumetrik sedikit lebih tinggi daripada metanol namun bersifat toksik. Harus dikatalisi pada suhu 800-900°C agar dapat melepaskan hidrogen. Biasanya didistribusikan dalam bentuk cair pada tekanan 8 atm.

c. Hidrida logam

Merupakan senyawa reaktif yang akan segera melepaskan hidrogen apabila bereaksi dengan air. Contohnya adalah NaH, LiH, NaAlH₄, NaBH₄, LiBH₄, dan CaH₂.

4. *Adsorption Storage*

Pada metode ini, hidrogen diadsorpsi pada permukaan bahan berpori seperti nanofiber grafit, karbon, zeolit dan *Metal Organic Framework* (MOF). Metode penyimpanan hidrogen dengan menggunakan sistem adsorpsi dalam material karbon dapat dilihat sebagai sebuah proses dengan dua mekanisme yaitu adsorpsi awal dari hidrogen pada permukaan dari adsorben dan mass transfer dari hidrogen molekul masuk ke bagian dalam dari adsorben. Kapasitas adsorpsi sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor yang saling mempengaruhi dan dalam proses yang kompleks, misalnya luas permukaan, ukuran pori, jenis permukaan, komposisi permukaan adsorben dan temperatur serta tekanan kerjanya. Dari parameter-parameter tersebut, ada dua parameter yang cukup penting untuk melihat pengaruh terhadap daya adsorpsinya yaitu struktur pori dan luas permukaan spesifik.

Material karbon aktif yang digunakan sebagai adsorben yang baik untuk *gas storage* harus memiliki kapasitas adsorpsi yang cukup tinggi dalam basis volumetrik. Untuk mencapai kondisi ini karbon harus:

- a. Jumlah mikropori yang besar, karena mikropori merupakan komponen yang banyak menyerap molekul yang kecil
- b. Memiliki bentuk yang sangat kompak, hal ini akan meningkatkan bulk density dan akhirnya juga *volumetric storage capacity*
- c. Memiliki ukuran pori yang sesuai dengan diameter molekul adsorbat, yang akan mengoptimalkan jumlah zat yang teradsorpsi
- d. Memiliki mesoporosity yang relatif rendah, karena mesopori memiliki kontribusi yang kecil terhadap kapasitas adsorpsi dan mengurangi bulk density
- e. Memiliki global heat and mass transfer dari material karbon yang cukup tinggi.

Penyimpanan hidrogen pada material berpori dilakukan melalui metode adsorpsi, dimana material berpori berperan sebagai adsorben dan gas hidrogen berperan sebagai adsorbat. Adapun mekanisme penyimpanan hidrogen pada material berpori melibatkan proses fisisorpsi. Proses fisisorpsi merupakan mekanisme penyerapan molekul-molekul gas hidrogen pada permukaan material berpori yang terjadi secara reversible dengan kecepatan adsorp yang relatif besar. Pada proses tersebut, molekul hidrogen dapat dengan mudah teradsorb dan terlepas secara berulang tanpa kehilangan energi dan umumnya tidak ada energi aktivasi yang terlibat pada proses adsorpsi hidrogen. Hal ini menyebabkan proses adsorpsi dan desorpsi hidrogen berlangsung dengan cepat (Hirscher, 2009).

Kemudian setelah adsorben dengan adsorbat saling kontak, terjadi difusi pada permukaan adsorben. Tahap berikutnya terjadi migrasi ke dalam pori adsorben yang dilanjutkan dengan adanya pembentukan monolayer adsorbat.

Pada proses penyimpanan H_2 oleh material berpori dipengaruhi oleh luas permukaan, sehingga adsorben yang memiliki luas permukaan yang besar akan sangat baik untuk menyimpan molekul-molekul hidrogen (Hirscher, 2009). Kapasitas adsorpsi material berpori dideskripsikan melalui isoterm adsorpsi. Kapasitas adsorpsi hidrogen ini menyatakan banyaknya hidrogen yang tersimpan setelah proses fisisorpsi berlangsung, dan dinyatakan dalam persen berat (% berat) ataupun dalam persen volume (%) (Hirscher, 2009).

2.3 Adsorben

Material penyerap atau adsorben adalah zat atau material yang mempunyai kemampuan untuk mengikat dan mempertahankan cairan atau gas di dalamnya. Kemampuan adsorpsi dari adsorben tergantung pada beberapa parameter fisik sebagai berikut:

1. Memiliki luas permukaan atau volume mikropori yang tinggi.
2. Memiliki jaringan pori (mesopori) yang besar sehingga molekul gas atau adsorbat dapat masuk ke bagian dalam adsorben.

Untuk memenuhi kriteria yang pertama adsorben harus memiliki ukuran pori yang kecil. Dengan demikian adsorben yang bagus harus memiliki dua kombinasi ukuran pori yaitu mesopori dan mikropori.

Adapun pembagian ukuran diameter dan jenis pori pada adsorben dibagi atas 3 yaitu (Do, 2008):

- a. Mikroporositas < 2.0 nm.
- b. Mesoporositas $2.0 - 50$ nm
- c. Makroporositas > 50 nm

Jenis-jenis adsorben yang digunakan dalam penelitian:

1. Karbon aktif

Menurut Yang, 2003 menyatakan bahwa karbon aktif memiliki luas permukaan dari $300 \text{ m}^2/\text{g}$ sampai dengan $4000 \text{ m}^2/\text{g}$. Menurut Keller, et al, 2005 menyatakan bahwa luas permukaan karbon aktif sebesar $2300 \pm 1400 \text{ m}^2/\text{g}$. Dengan luas permukaan yang besar ini karbon aktif sangat cocok digunakan sebagai adsorben pada proses penyerapan gas alam.

2. Zeolit

Zeolit merupakan adsorben yang unik karena memiliki ukuran pori yang sangat kecil dan seragam jika dibandingkan dengan adsorbent yang lain seperti karbon aktif dan silika gel, sehingga zeolit hanya mampu menyerap molekulmolekul yang berdiameter sama atau lebih kecil dari diameter celah rongga, sedangkan molekul yang diameternya lebih besar dari pori zeolit akan tertahandan hanya melintasi antar partikel. Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air yang berada disekitar kation. Bila zeolit dipanaskan maka air tersebut akan keluar. Zeolit yang telah dipanaskan dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan (Khairinal, Trisunaryanti, W., 2000).

Kemampuan zeolit mengadsorpsi sangat bergantung pada rasio Si/Al. Rasio Si/Al rendah, zeolit bersifat *hydrophilic* mempunyai afinitas tinggi terhadap air dan senyawa polar lainnya. Sebaliknya jika rasio Si/Al tinggi, maka zeolit bersifat *hydrophobic* dan mengadsorpsi senyawa non-polar (Yuliusman, dkk., 2013). Sifat-sifat zeolit secara langsung berasal dari karakteristik tertentu, dari struktur kristalnya, sehingga memiliki luas permukaan yang cukup besar. Zeolit dikenal sebagai adsorben yang selektif dan mempunyai efektifitas adsorpsi yang tinggi (Newsam, 1991).

Pada umumnya jenis zeolit alam Indonesia termasuk jenis *mordenite* dan *clinoptilolite*. Zeolit jenis *mordenite* dapat digunakan untuk mengadsorpsi gas H_2O , CO , CO_2 , CH_4 dan jenis *clinoptilolite* dapat digunakan untuk mengadsorpsi gas CO , CO_2 , NO (Trisunaryanti dkk., 2005). Mengingat struktur zeolit alam yang bervariasi serta besarnya kemungkinan impuritas yang ada, maka sebelum digunakan zeolit alam membutuhkan suatu perlakuan awal yang sering disebut sebagai proses aktivasi. Proses aktivasi ini diperlukan untuk meningkatkan sifat khusus zeolit sebagai adsorben dan menghilangkan unsur pengotor (Rosita, dkk., 2004). Pemanfaatan zeolit sebagai adsorben sudah banyak digunakan pada industri, pertanian, dan lingkungan.

Zeolit alam lebih mempunyai daya adsorpsi air dari udara dari pada silika gel (Anggoro, D.D dan Buchori, L., 2005), sehingga uap air dalam biogas dapat terserap. Struktur zeolit juga dapat melakukan adsorpsi dan absorpsi terhadap senyawa H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S (Weitkamp dan Puppe, 1999), dengan kemampuan penyerapan zeolit terhadap gas – gas tersebut sampai 25 % (Sutarti dan Rachmawati, 1994). Zeolit dapat mengontrol gas – gas penyebab utama efek rumah kaca yaitu CO_2 dan N_2O , kecuali CH_4 yang tidak terserap (Delahay dan Coq, 2002).

2.4 Metode pengujian adsorpsi

Metode pengukuran penyerapan adsorpsi yang paling sering digunakan yaitu metode metode gravimetrik dan metode volumetrik.

1. Metode Gravimetrik

Pengujian dengan menggunakan metode gravimetrik memiliki akurasi pengukuran paling tinggi . Adsorpsi isothermal menggunakan metode gravimetrik dapat mengukur massa yang terserap pada adsorben, tekanan gas dan temperatur. Alat yang digunakan untuk mengukur adsorpsi isothermal adalah *Thermograph Microbalance Aparatus* (TMA) (Zheng, et al, 2014). Alat uji adsorpsi menggunakan metode gravimetrik membutuhkan investasi yang cukup besar, karena untuk memiliki TGA dengan keakurasian tinggi harus menyediakan jutaan dollar (Rouquerol, J et al, 1998).

2. Metode Volumetrik

Dasar pengukuran dengan menggunakan metode volumetrik adalah tekanan, volume dan temperatur. Pengukuran adsorpsi dengan metode volumetrik ini lebih sering digunakan, karena lebih sederhana dan efektif (Zheng, et al,2014). Peralatan yang digunakan untuk pengukuran adsorpsi equilibrium dengan menggunakan metode volumetrik pada dasarnya terdiri atas *storage vessel* dan *adsorption chamber* yang keduanya dihubungkan dengan menggunakan *tube*. Kedua tabung tersebut harus ditempatkan dalam sebuah wadah yang dilengkapi dengan *thermostat*. Selain itu juga dilengkapi dengan termometer dan *pressure gauge*, sehingga temperatur dan tekanan di dalam *vessel* dapat diukur. Hal yang terpenting dalam pengukuran adsorpsi isothermal menggunakan metode volumetrik adalah, sebagai berikut :

- a. Volume efektif alat uji harus diketahui.
- b. Alat uji harus dapat mengukur temperatur dari gas yang menjadi adsorbat.
- c. Keakuratan alat uji untuk mengukur perubahan tekanan pada metode volumetrik adalah hal yang utama.
- d. Perhitungan adsorbat yang terserap dapat diukur menggunakan persamaan gas ideal.

Kelebihan dengan metode volumetrik adalah dapat mengukur beberapa jenis sampel dan memiliki *sensitivity* yang tinggi.

2.5 Energi

Energi merupakan konsep dasar termodinamika dan merupakan salah satu aspek penting dalam analisis teknik. Energi merupakan istilah yang dikenal dan digunakan secara umum. Energi dapat disimpan didalam suatu sistem. (Termodinamika Teknik I,2014). Energi per unit volume memiliki satuan fisik yang sama dengan tekanan, misalnya kerapatan energi medan magnet dapat dinyatakan sebagai tekanan fisik, dan energi yang dibutuhkan untuk memampatkan gas terkompresi sedikit lebih banyak dapat ditentukan dengan mengalikan perbedaan antara tekanan gas dan tekanan eksternal dengan perubahan volume. Singkatnya, tekanan adalah ukuran entalpi per satuan volume

suatu sistem. Gradien tekanan memiliki potensi untuk melakukan kerja di sekitar dengan mengubah entalpi agar bekerja sampai tercapai keseimbangan. Dalam aplikasi penyimpanan energi, densitas energi menghubungkan massa energi dengan volume tempat penyimpanan, misalnya tangki bahan bakar. Semakin tinggi densitas energi bahan bakar, semakin banyak energi yang dapat disimpan dengan jumlah volume yang sama. Kepadatan energi bahan bakar per satuan massa disebut energi spesifik bahan bakar. (Wikipedia, 2017)

2.6 Persamaan Gas Ideal

Perhitungan jumlah gas H₂ yang didapat dengan menggunakan hukum gas ideal sebagai berikut:

$$PV = nRT \quad \dots \text{Pers 1}$$

Sehingga,

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \dots \text{Pers 2}$$

Dimana :

- P = Tekanan Tabung Penampung Gas (atm)
- V = Volume Gas Penampung (liter)
- n = Mol gas H₂
- R = Konstanta Gas 0,082 L·atm·K⁻¹·mol⁻¹
- T = Suhu (K)

(Sumber : Hougen, 1960)